18

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-228131

(43)公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> G 0 3 G 9/087 9/08

識別記号

FI

G03G 9/08

3 2 1

365

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平9-44794

(22)出顧日

平成9年(1997)2月13日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 白石 桂子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72)発明者 渡辺 陽一郎

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

# (57) 【要約】

【課題】 熱ロール定着においてオイルを塗布することなく、低温定着性及び耐オフセット性に優れたトナーを提供すること、更には透明性に優れたフルカラー〇HP画像を得るためのトナーを提供すること。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤からなるトナーにおいて、離型剤は結着樹脂とは非相溶であり、トナー中に存在する結着樹脂は、THF不溶成分がなく、しかもTHF溶解成分のGPCによる分子量が500以下 $\sim10^5$ 以上の範囲に分布し、 $10^4$ 以下の割合が $40\sim65$ 重量%、 $10^4$ 以下の割合と $10^5$ 以上の割合の比が $4.5\sim15$ である(但し、上記分子量が500以下 $\sim10^5$ 以上の範囲に分布する場合は、 $10^4$ 以下の割合と  $10^5$ 以上の割合の比が $5\sim15$ )であるものとする。

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤か らなるトナーにおいて、離型剤は結着樹脂とは非相溶で あり、トナー中に存在する結着樹脂は、THF不溶成分 がなく、THF溶解成分のGPCによる分子量が500 以下~105以上の範囲に分布し、104以下の割合が4  $0\sim6$ 5重量%、104以下の割合と105以上の割合の 比が4.5以上15以下であることを特徴とする静電荷 像現像用トナー。

【請求項2】 少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤か らなるトナーにおいて、離型剤は結着樹脂とは非相溶で あり、トナー中に存在する結着樹脂は、THF不溶成分 がなく、THF溶解成分のGPCによる分子量が500 以下~106以上の範囲に分布し、104以下の割合が4 0~65重量%、104以下の割合と105以上の割合の 比が5以上15以下であることを特徴とする静電荷像現 像用トナー。

【請求項3】 前記結着樹脂が、1種類あるいは互いに 相溶する2種類以上の樹脂からなることを特徴とする請 求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

前記結着樹脂を構成する樹脂の少なくと 【請求項4】 も1つが、THF不溶成分を含む樹脂を混練し、THF 不溶成分をなくしたものであることを特徴とする請求項 1~3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

前記離型剤の融点が、トナーの流出開始 【請求項5】 点よりも低いことを特徴とする請求項1~4のいずれか に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電 記録法、静電印刷法などに適用される静電荷像現像用ト ナーに関し、詳しくは低温定着性と耐オフセット性に優 れ、しかも透明性の高い静電荷像現像用トナーに関す

### [0002]

【従来の技術】電子写真法等は、一般には光導電性物質 を利用し種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成 し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じ て紙などに粉像を転写した後、加熱あるいは溶剤蒸気な どにより定着し、コピーを得るものである。

【0003】電気的潜像をトナーを用いて可視化する方 法としては、磁気ブラシ法、カスケード現像法、粉末雲 法などが知られているが、いずれの現像法においてもト ナー像の定着が重要な工程であることはいうまでもな い。特に、熱ローラ定着機による場合には、定着時にト ナー像と熱ローラが加熱溶融状態で接触するため、トナ 一像の一部が熱ローラ表面に付着して転移する、いわゆ るオフセット現象が起こらないことが要求される。

<del>【0004】従来オフヒット防止のために、走着ローフ</del> 表面をトナーに対して離型性の優れた材料(シリコーン

ゴムやフッ素系樹脂など) で形成し、更にその表面にオ フセット防止及びローラ表面の疲労を防止するために、 シリコーンオイル、フッ素オイルなどの離型性の高い液 体の薄膜で、ローラ表面を被覆することが行われてい 05 る。しかし、この方法はトナーのオフセットを防止する

点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供 給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になる などの問題点がある。このオイル塗布は、定着ローラを 構成している層間の剥離を引き起こし、結果的に定着ロ 10 一ラの短寿命化を促進するという弊害もある。

【0005】そこで、オイルの供給装置を用いる代わり に、トナー粒子中から加熱加圧定着時にオフセット防止 溶液を供給しようとする考えから、トナー粒子中に低分 子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンのような離 15 型剤を添加する方法が提案されている。ただ、白黒プリ ント用の黒トナーのように、高粘性トナーの場合には、 トナーの熱溶融時の分子間凝集力が強いため、離型剤が 少量染み出すことでオフセットが防止できた。しかし、 フルカラートナーのように2色以上を重ね合わせて発色 20 したり、透明性を持たせる必要がある場合には、低粘度 化し熱溶融性を増す必要がある。この場合、十分な効果 を出すためには離型剤を多量に添加する必要があるが、 それにより感光体へのフィルミングや、キャリアや現像 スリーブの表面を汚染しやすく、画像が劣化しやすい。 【0006】そのため、離型剤をトナー粒子中に添加す

るだけでなく、バインダー樹脂の改良が必要である。バ インダー樹脂の熱特性は分子量によるところが大きく、 低分子量の樹脂は粘度が低く低温定着には有利である が、耐オフセット性に劣る。逆に、高分子量の樹脂は粘 度が高く耐オフセット性には有利であるが、低温定着に は不利である。そこで、分子量分布を規定することによ り、低温定着性と耐オフセット性の両方を満足させよう とする例が数多くある。分子量分布を規定した例として は、特開平1-284863号公報のようなMw/Mn の値を規定したもの、特開平3-294866号、特開 昭58-223155号各公報のような2つの極大値を 持つもの、特開昭58-82258号、特開昭62-9 1960号、特開平1-221758号各公報のような 3つの極大値を持つものなどがある。これらは各極大値

40 の分子量、高さ、割合などで、低温定着性と耐オフセッ ト性を両立させている。

【0007】これらのトナーは、定着温度が低く耐オフ セット性を向上させることができるため、モノクロ画像 を得るためには十分である。しかし、フルカラー画像の 45 ような重ね合わせにより画像を形成する場合、特にOH P画像を得る場合は良好な透明性が必要である。透明性 を出すためには、トナーのバインダー樹脂の溶融粘度を 十分低くして、フラットな定着画像面を形成する必要が

ある。そのためいずれも架橋成分を含んだこれらの例

50 は、透明性が必要なフルカラートナーとしては不十分で

ある。また、溶融粘度が低い樹脂はゲルのある場合に比べて凝集力が弱く、ただ離型剤を含むだけでは十分その効果を発揮できない場合がある。

# [0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱口ール定着においてオイルを塗布することなく、低温定着性及び耐オフセット性に優れたトナーを提供することにある。更に、透明性に優れたフルカラー〇HP画像を得るためのトナーを提供することにある。

## [0009]

【課題を解決するための手段】本発明によれば、 (1) 少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤からなるトナーに おいて、離型剤は結着樹脂とは非相溶であり、トナー中 に存在する結着樹脂は、THF不溶成分がなく、THF 溶解成分のGPCによる分子量が500以下~105以 上の範囲に分布し、104以下の割合が40~65重量 %、104以下の割合と105以上の割合の比が4.5以 上15以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナ 一、(2)少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤からな るトナーにおいて、離型剤は結着樹脂とは非相溶であ り、トナー中に存在する結着樹脂は、THF不溶成分が なく、THF溶解成分のGPCによる分子量が500以 下~106以上の範囲に分布し、104以下の割合が40 ~65重量%、104以下の割合と105以上の割合の比 が5以上15以下であることを特徴とする静電荷像現像 用トナー、(3)前記結着樹脂が、1種類あるいは互い に相溶する2種類以上の樹脂からなることを特徴とする 上記(1)又は(2)に記載した静電荷像現像用トナ 一、(4)前記結着樹脂を構成する樹脂の少なくとも1 つが、THF不溶成分を含む樹脂を混練し、THF不溶 成分をなくしたものであることを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載した静電荷像現像用トナー、 (5) 前記離型剤の融点が、トナーの流出開始点よりも 低いことを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかに

#### [0010]

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤からなるトナーにおいて、離型剤は結着樹脂とは非相溶であり、トナー中に存在する結着樹脂は、THF不溶成分がなく、THF溶解成分のGPCによる分子量が500以下~10<sup>5</sup>以上の範囲に分布し、10<sup>4</sup>以下の割合が40~65重量%、10<sup>4</sup>以下の割合と10<sup>5</sup>以上の割合の比が4.5以上15以下であることを特徴とするか、又はTHF溶解成分のGPCによる分子量が500以下~10<sup>6</sup>以上の範囲に分布し、10<sup>4</sup>以下の割合が40~65重量%、10<sup>4</sup>以下の割合と10<sup>5</sup>以上の割合の比が5以上15以下であることを特徴とする。

記載した静電荷像現像用トナー、が提供される。

F不溶成分を含まないことが好ましい。THF不溶成分を含んだ場合、カラートナーではOHP画像を得ようとすると、THF溶解成分によって低温で定着されたとしても、定着トナー層の内部は、溶融粘度の高いTHF不 溶成分と溶融粘度の低いその他の成分とで界面のようなものができ、定着面も滑らかでなく、透明性は低い。透明性を上げるためには、より高い温度とより高い圧力により、THF不溶成分の溶融粘度を低くし表面を滑らかにする必要がある。そのため、省エネルギー化に反する 方向にある。

【0012】THF不溶成分で耐オフセット性を得る代わりには、できるだけ高分子量成分が必要である。しかし、高分子量成分だけでは低温定着性が不十分であるために、低分子量成分も必要となる。従って、分子量50 0以下の低分子量成分から分子量10<sup>5</sup>以上の成分までの広い分子量分布であることが好ましい。

【0013】この分子量 $10^{\circ}$ 以上の成分を持つトナーを、低温定着性だけでなく透明性をも満足させるためには、分子量 $10^{\circ}$ 以下の成分が40%以上必要である。

- 20 しかし、低分子量成分が多すぎると、分子量10<sup>5</sup>以上の成分でカバーできる耐オフセット性の範囲を越えてしまうため、分子量10<sup>4</sup>以下の割合は40~65%であることが好ましい。このように低分子量成分と高分子量成分を持たせて、透明性と耐オフセット性を両立させるためには、両者のバランスが大切で、高分子量成分が増えた分だけ低分子量成分が必要であり、低分子量成分が増えた分だけ高分子量成分が必要である。従って、分子
- 4. 5以上15以下であることが好ましい。4. 5より30 低いと透明性が得られにくく、15より高いと耐オフセット性が得られらくくなる。

量10<sup>4</sup>以下の割合と分子量10<sup>5</sup>以上の割合の比が、

【0014】また、分子量分布を500以下 $\sim10^6$ 以上にすることにより、更に耐オフセット性に対して余裕を持たせることができる。しかしこの場合は、分子量 $10^6$ 以下の割合と分子量 $10^6$ 以上の割合の比が5以上15以下であることが好ましい。

【0015】これら分子量分布は、GPCにより以下のように測定される。40℃のヒートチャンバー内でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒として  $05\sim0$ . 6重量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を  $200\mu$ 1注入して測定する。試料の分子量測定に当たっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、PressureChemical Co. あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が $6\times10^2$ 、 $2.1\times10^3$ 、 $4\times10^3$ 、1.

 $7.5 \times 1.0^{4}$ , 5.  $1 \times 1.0^{4}$ , 1.  $1 \times 1.0^{5}$ , 3. 9 50  $\times 1.0^{5}$ , 8.  $6 \times 1.0^{5}$ ,  $2 \times 1.0^{6}$ , 4.  $4.8 \times 1.0^{6}$ 

【0011】本発明におけるトナーの結着樹脂は、TH

- 3 -

のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI (屈折率)検出器を用いる。

【0016】このように分子量分布が規定された結着樹脂から離型剤がしみ出すことによって、オイル塗布機でなくてもオフセットのない画像が得られるようになるが、離型剤がしみ出すためには結着樹脂とは非相溶であることが好ましい。非相溶であると結着樹脂中に離型剤が分散しているため、定着時にはすばやく離型剤がしみ出すことができる。相溶すると定着時の離型剤しみ出し効果がなくなり、オフセットが発生しやすくなる。

【0017】また、離型剤の融点はトナーの流出開始点よりも低いことが好ましい。離型剤を含まない場合、定着ローラーの熱によりトナー温度が上がり、溶融粘度が下がって定着される。しかし、更に溶融粘度が下がって、トナー間の凝集力が弱くなると、オフセット現象がおこるので離型剤が必要となる。従って離型剤は、トナー間の凝集力が弱くなる前にしみ出すことが好ましい。トナーが定着する温度とトナー間の凝集力が弱くなる温度とトナー間の凝集力が弱くなる温度との温度幅は、高分子量成分の量、割合により異なるが、高分子量成分の量、割合が少ないものが比較的狭い。従って、このようなトナーに特に有効である。

【0018】本発明におけるトナーの流出開始点は、高架式フローテスター(CFT-500、島津製作所製)を用い、ダイスの最高の径0.5mm、加圧 $10kg/cm^2$ 、昇温速度3%/minの条件で測定した。

【0019】本発明における離型剤の融点は、理学電機 社製のRigaku THRMOFLEX TG811 0により、昇温温度10℃/minの条件にて測定し、 吸熱曲線の主体極大ピークを融点とする。

【0020】フルカラートナーにおいて、透明性が必要 であることは先にも述べた。透明性は光の屈折量によっ て変化する。そこで、結着樹脂は1種類、あるいは互い に相溶する2種類以上の樹脂であることが好ましい。こ れにより、樹脂間の界面が存在せず屈折量が減るため、 より高い透明性が得られるようになる。更に、樹脂の少 なくとも1種をTHF不溶成分を含むものにすることに より、混練の時にかかるせん断力で離型剤や顔料などの 分散径が小さくなりやすい。顔料の分散径を小さくする ことにより、より高い透明性を得ることができる。また 特に、離型剤の分散径を小さくすることは、流動性がよ く転写不良などのないトナーにするために必要である。 分散径を小さくするためには、混練機の選択や混練方法 に技術を要する。しかし、本方法では難しい技術は必要 なく、離型剤や顔料などの分散径を小さくすることがで きる。

【0021】樹脂同士又は離型剤と結着樹脂との相溶、 非相溶及び離型剤の分散状態は、透過型電子顕微鏡で確 <del>認することができ、本発明における相溶、非相溶の定義</del> は、透過型電子顕微鏡を用いた10万倍での拡大写真に もとづくものである。

【0022】本発明における結着樹脂は、ビニル樹脂あ るいはポリエステル樹脂あるいはポリオール樹脂からな る。ビニル樹脂としては、ポリスチレン、ポリロークロ 05 ロスチレン、ポリピニルトルエンなどのスチレン及びそ の置換体の単重合体:スチレン-p-クロロスチレン共 重合体、スチレンープロピレン共重合体、スチレンービ ニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共 重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレ 10 ンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸 ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合 体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレン メタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル 酸ブチル共重合体、スチレンーα-クロロメタクリル酸 15 メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合 体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレ ンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニル メチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合 体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーアクリ 20 ロニトリルーインデン共重合体、スチレンーマレイン酸 共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体など のスチレン系共重合体:ポリメチルメタクリレート、ポ リブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビ ニルなどがある。

- 25 【0023】ポリエステル樹脂としては、以下のA群に 示したような2価のアルコールと、B群に示したような 二塩基酸塩からなるものであり、更にC群に示したよう な3価以上のアルコールあるいはカルボン酸を第三成分 として加えてもよい。
- 30 A群:エチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 4-ビス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサン、ビスフェノールA、水
- 35 素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン(2, 2) 2, 2' ビス(4 ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3, 3) 2, 2 ビス(4 ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,
- 40 0) -2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 0) -2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど。

B群:マレイン酸、フマール酸、メサコニン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタール酸、イソ

45 フタール酸、テレフタール酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、リノレイン酸、又はこれらの酸無水物又は低級アルコールのエステルなど。

C群: グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエ 50 リスリトールなどの3価以上のアルコール、トリメリト 酸、ピロメリト酸、などの3価以上のカルボン酸など。 【0024】ポリオール樹脂としては、エポキシ樹脂と 2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物、若しく はそのグリシジルエーテルとエポキシ基と反応する活性 水素を分子中に1個有する化合物と、エポキシ樹脂と反 応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応 してなるものなどがある。

【0025】その他にも必要に応じて、以下の樹脂を混合して使用することもできる。エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、ブチラール樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂など。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAやビスフェノールFなどのビスフェノールとエピクロロヒドリンとの重縮合物が代表的である。

【0026】本発明における離型剤としては、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックスなどの天然ワックス、モンタンワックス、パラフィンワックス、サゾールワックス、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキルリン酸エステルなどがある。これらのなかから、結着樹脂と非相溶のものが選択される。

【0027】着色剤としては、イエロー、マゼンタ、シ

アン、ブラック各色のトナーを得ることが可能な染料及 び顔料が使用できる。例えば、カーボンブラック、ラン プブラック、群青、アニリンブルー、フタロシアニンブ ルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ロ ーダミン6Gレーキ、カルコオイルブルー、クロムイエ ロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベン ガル、トリアリルメタン系染料などの染顔料など、従来 公知のいかなる染顔料をも単独あるいは混合して使用で きる。これら着色剤の使用量は、結着樹脂に対して、通 常  $1 \sim 30$  重量%、好ましくは  $3 \sim 20$  重量%である。 【0028】また、トナーに帯電性を付与する目的で帯 電制御剤を用い、安定した帯電量を得ることが好まし い。この場合の帯電制御剤としては、カラートナーの色 調を損なうことない透明色から白色の物質を添加し、負 極性若しくは正極性にトナーを安定化付与することが好 ましい。具体的には、正極性のものとして、四級アンモ ニウム塩類、イミダゾール金属錯体や塩類などが用いら れ、負極性のものとして、サリチル酸金属錯体や塩類、 有機ホウ素塩類、カリックスアレン系化合物などが用い

られる。

【0029】以上のようなトナー組成物は、任意の周知のトナー混合法及び粉砕法によって作られる。

【0030】トナーの粒径は、体積平均粒径で3~10 05 μm程度が好ましく、これよりも小粒径の場合には、現像時に地汚れの原因となったり、流動性を悪化させ、トナーの補給やクリーニング性を阻害する場合がある。また、これよりも大きい場合には、現像中のチリや、解像性の悪化などが問題となる場合がある。

10 【0031】また、外添剤として、トナーの流動性を向上させる目的で、疎水性のシリカや酸化チタン、アルミナなどを添加することができる。なお、必要に応じて脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど)や、ポリフッ化ビニリデンなどを添加しても15 よい。

[0032]

【実施例】以下実施例にて本発明を説明するが、本発明 はこれに限定されるものではない。なお、以下に示す部 はいずれも重量基準である。

20 【0033】本実施例におけるトナーの定着特性は、以下のように測定した。

【0034】オフセット未発生温度範囲:リコー社製カラー複写機プリテール550を用いて、転写紙(リコー社製タイプ6000-70W)に、イエロー、マゼン

25 タ、シアン、ブラックの単色及び中間色として、レッド、ブルー、グリーンからなるベタ画像を、単色で1.0±0.1 (mg/cm²) のトナーが現像されるように調整を行い、定着ローラーの温度が可変となるように調整を行なって、オフセットの発生しない温度を測定し

30 た。なお、定着ローラーには、オイルを塗布しない条件で評価を行なった。

【0035】透明性(ヘーズ度):上記単色画像サンプルを、転写紙とリコー社製タイプPPC-DXを用いて、定着ローラー表面温度が160℃の時のサンプルの

35 ヘーズ度を、スガ試験機社製の直続ヘーズコンピューターHGM-2DP型により測定した。このヘーズ度は曇り度とも言われ、トナーの透明性を示す尺度として測定され、値の低いほど透明性が高く、OHP紙を用いた場合の発色性が良好なものとなる。また、良好な発色性を

40 示すヘーズ度の値は30%以下が好ましい。

【0036】実施例1

#### 結着樹脂:

スチレンーアクリル酸メチル共重合体 (THF不溶成分なし)

20部

ポリエステル樹脂 (THF不溶成分なし)

80部

離型剤:

ポリエチレンワックス (融点87℃)

5部

着色剤:

イエロートナー用…シスアゾ系イエロー顔料

5部

(C. I. Pigment Yellow17)

マゼンタトナー用…キナクリドン系マゼンタ顔料 4部 (C. I. Pigment Red 122) シアントナー用…銅フタロシアニンブルー顔料 2部 (C. I. Pigment Bluw15) ブラックトナー用…カーボンブラック 6部

#### 帯電制御剤:

## サリチル酸誘導体亜鉛塩

2部

【0037】上記材料を各色毎にブレンダーで十分混合 した後、(100~110℃)に加熱した2軸押し出し 機で溶融混練した。混練物を放冷後カッターミルで粗粉 砕し、ジェット気流を用いた微粉砕機で粉砕後、風力分 級装置を用いて各像の母体着色粒子を得た。各色母体着 色粒子のコールターカウンターモデルTA-II (コール ターエレクトロニクス社製) による体積平均粒径は、以 下の通りであった。

 $7 \times 10 - 10 \times 10^{-2}$ マゼンタ: 7. 4 μ m シアン : 7. 4 μ m ブラック: $7.5\mu m$ 

【0038】更に、母体着色粒子100部に対して、疎 水性シリカ0.5部をヘンシェルミキサーにて混合を行 ない、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色のト ナーを得た。トナー特性は各色同じとみなし、イエロー トナーについてのみ測定した。このトナーの結着樹脂中

には、THF不溶成分はなかった。また、TEMで観察 したところ、ポリエステル樹脂と思われる中にワックス 10 とスチレンアクリル系樹脂と思われるものが分散してい るのが観察できた。トナーの流出開始点と分子量分布 は、表1のようになった。

【0039】本トナーを、平均粒径5μmのフェライト 粒子にシリコーン樹脂を表面コートしたキャリア100 15 部に対し、各々5部の割合でタープラーミキサーにて混 合して、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色 現像剤を得た。

【0040】得られた現像剤をリコー社製プリテール5 50にセットし、定着装置にはオイルをセットしない状 20 態で画像を出した。その結果、鮮明なフルカラー画像が 得られ、オフセット余裕度が高く、〇HP紙を用いた発 色性も良好であった。定着特性の評価結果を表2に示

【0041】実施例2

# 結着樹脂:

ポリエステル樹脂 (THF不溶成分なし) 40部 ポリエステル樹脂 (THF不溶成分なし) 60部 \*2つは異なるポリエステル樹脂 離型剤: カルナウバワックス (融点82℃) 5部 着色剤: イエロートナー用…ジスアゾ系イエロー顔料 5部 (C. I. Pigment Yellow17) マゼンタトナー用…キナクリドン系マゼンタ顔料 4部 (C. I. Pigment Red 122) シアントナー用…銅フタロシアニンブルー顔料 2部 (C. I. Pigment Bluw15) ブラックトナー用…カーボンブラック 6部

#### 帯電制御剤:

# サリチル酸誘導体亜鉛塩

2部

【0042】上記材料を実施例1と同様の方法で処理し て、以下の体積平均粒径の着色母体粒子を得た。

イエロー: 7.  $5 \mu m$ マゼンタ: 7. 6 μm  $\nu r \nu : 7.8 \mu m$ プラック: 7. 5μm

【0043】更に、実施例1と同様の処理を行ない、各

色トナー、更に現像剤を得た。得られたトナーのうちイ

エロートナーの特性のみ測定したところ、結着樹脂甲に

ところ、樹脂中にワックスが分散している様子が観察で きた。トナーの流出開始点と分子量分布は、表1のよう になった。

【0044】次に、得られた現像剤を用いて実施例1と 45 同様に画像を出した。その結果、鮮明なフルカラー画像 が得られ、オフセット余裕度が高く、OHP紙を用いた 発色性も良好であった。定着特性の評価結果を表2に示 す。樹脂同士が相溶しているためか、透明性が高くなっ

た。

はTHF不溶成分はなかった。また、TEMで観察した 50 【0045】実施例3

実施例2と同じ結着樹脂、離型剤、着色剤、帯電制御剤 を各色毎にプレンダーで十分混合した後、2軸押し出し 機で溶融混練した。この時の加熱温度は110~120 ℃で、実施例2より約10℃高い温度で混練した。混練 物を放冷後カッターミルで粗粉砕し、ジェット気流を用 いた微粉砕機で粉砕後、風力分級装置を用いて各色の母 体着色粒子を得た。各色母体着色粒子のコールターカウ ンターモデルTA-II(コールターエレクトロニクス社 製)による体積平均粒径は、以下の通りであった。

マゼンタ: 7. 3 μm  $\nu T \nu : 7.7 \mu m$ ブラック: 7. 5 μm

【0046】更に、実施例1と同様の処理を行ない、各 色トナー、更に現像剤を得た。得られたトナーのうちイ

結着樹脂:

ポリオール樹脂 離型剤:

サゾールワックス (融点93℃)

着色剤:

イエロートナー用…ジスアゾ系イエロー顔料 5部 (C. I. Pigment Yellow17) マゼンタトナー用…キナクリドン系マゼンタ顔料 4部 (C. I. Pigment Red 122) シアントナー用…銅フタロシアニンブルー顔料 2部 (C. I. Pigment Bluw15) ブラックトナー用…カーボンブラック

15

帯電制御剤:

サリチル酸誘導体亜鉛塩

【0049】上記材料を実施例1と同様の方法で処理し

て、以下の体積平均粒径の着色母体粒子を得た。 イエロー: 7. 5 μm マゼンタ: 7. 7μm  $\nu T \nu : 7.6 \mu m$ 

ブラック: 7. 7μm

【0050】更に、実施例1と同様の処理を行ない、各 色トナー、更に現像剤を得た。得られたトナーのうちイ エロートナーの特性のみ測定したところ、結着樹脂中に はTHF不溶成分はなかった。また、TEMで観察した

結着樹脂:

2部 30 ところ、樹脂中にワックスが分散している様子が観察で きた。トナーの流出開始点と分子量分布は、表1のよう になった。

【0051】次に、得られた現像剤を用いて実施例1と 同様に画像を出した。定着特性の評価結果を表2に示 35 す。得られたフルカラー画像は鮮明であった。また、こ のトナーは高分子量成分が比較的少ないが、オフセット 余裕度は高い。〇HP紙を用いた発色性も良好であっ

た。

【0052】実施例5

ポリエステル樹脂 (THF不溶成分なし) 80部 ポリエステル樹脂 (THF不溶成分あり) 20部 離型剤: カルナウバワックス(融点82℃) 10部 着色剤: イエロートナー用…ジスアゾ系イエロー顔料 5部 (C. I. Pigment Yellow17)

(C. I. Pigment Red 122)

マゼンタトナー用…キナクリドン系マゼンタ顔料

シアントナー用…銅フタロシアニンブルー顔料

2部

4部

- 7 -

ところ、樹脂中にワックスが分散している様子が観察で きた。トナーの流出開始点と分子量分布は、表1のよう 05 になった。 【0047】次に、得られた現像剤を用いて実施例1と 同様に画像を出した。その結果、鮮明なフルカラー画像

が得られた。定着特性の評価結果を表2に示す。分子量 104以下の割合と分子量105以上の割合、及びその比 10 は実施例2とだいたい同じ値であるが、本実施例のトナ 一のほうがより高分子量側まで分布があるため、オフセ ット余裕度がより高い。〇HP紙を用いた画像では透明 性の値はやや劣るが、問題のない範囲である。

100部

8部

6部

【0048】実施例4

エロートナーの特性のみ測定したところ、結着樹脂中に はTHF不溶成分はなかった。また、TEMで観察した

(C. I. Pigment Bluw15) ブラックトナー用…カーボンブラック

6部

2部

たところ、樹脂中にワックスが分散している様子が観察

でき、その分散径は、実施例1~4のどのトナーよりも

小さかった。トナーの流出開始点と分子量分布は表1の

10 【0055】次に、得られた現像剤を用いて実施例1と

同様に画像を出した。定着特性の評価結果を表2に示

度は高い。OHP紙を用いた発色性も良好であった。

す。得られたフルカラー画像は鮮明で、オフセット余裕

# 帯電制御剤:

サリチル酸誘導体亜鉛塩

【0~0~5~3】上記材料を実施例1と同様の方法で処理し 05 にはTHF不溶成分はなかった。また、TEMで観察し て、以下の体積平均粒径の着色母体粒子を得た。

イエロー: 7. 4μm マゼンタ: 7. 6 μm シアン : 7. 4 μm プラック: 7. 5 μm

【0054】更に、実施例1と同様の処理を行ない、各 色トナー、更に現像剤を得た。得られたトナーのうちイ エロートナーの特性のみ測定した。THF不溶成分を含 んだ樹脂を原料に使用しているが、トナーの結着樹脂中

# 結着樹脂:

ポリオール樹脂

100部

## 離型剤:

ポリエチレンワックス(融点84℃)

8部

5部

4部

2部

6部

## 着色剤:

イエロートナー用…ジスアゾ系イエロー顔料 (C. I. Pigment Yellow17)

マゼンタトナー用…キナクリドン系マゼンタ顔料

(C. I. Pigment Red122) シアントナー用…銅フタロシアニンブルー顔料

(C. I. Pigment Bluw15)

プラックトナー用…カーボンブラック

2部

# 帯電制御剤:

サリチル酸誘導体亜鉛塩

【0057】上記材料を実施例1と同様の方法で処理し て、以下の体積平均粒径の着色母体粒子を得た。

1III-: 7. 8 μm マゼンタ: 7. 7μm シアン : 7. 5 μm ブラック: 7. 4μm

【0058】更に、実施例1と同様の処理を行ない、各 色トナー、更に現像剤を得た。得られたトナーのうちイ エロートナーの特性のみ測定した。 THF 不溶成分を含 んだ樹脂を原料に使用しているが、トナーの結着樹脂中 にはTHF不溶成分はなかった。また、TEMで観察し

たところ、樹脂中にワックスが分散している様子が観察 30 できた。トナーの分子量分布は髙分子量の割合が少なか った。トナーの流出開始点と分子量分布は、表1に示 す。

【0059】次に、得られた現像剤を用いて実施例1と 同様に画像を出した。定着特性の評価結果を表2に示 35 す。このトナーはオフセット余裕度がない。また、OH P紙での透明性は、オフセットはないがその直前だった ので表面の荒れが激しく、値は低かった。

【0060】比較例2

ようになった。

【0056】比較例1

#### 結着樹脂:

ポリエステル樹脂 (THF不溶成分あり、1%以下) 100部

離型剤:

サゾールワックス(融点93℃)

8部

5部

# 着色剤:

イエロートナー用…ジスアゾ系イエロー顔料

(C. I. Pigment Yellow17)

マゼンタトナー用…キナクリドン系マゼンタ顔料

4部

(C. I. Pigment Red 122)

シアントナー用…銅フタロシアニンブルー顔料

2部

(C. I. Pigment Bluw15)

ブラックトナー用…カーボンブラック

帯電制御剤:

サリチル酸誘導体亜鉛塩

【0061】上記材料を実施例1と同様の方法で処理して、以下の体積平均粒径の着色母体粒子を得た。

イエロー: 7.  $6 \mu m$ マゼンタ: 7.  $4 \mu m$ シアン : 7.  $5 \mu m$ ブラック: 7.  $5 \mu m$ 

【0062】更に、実施例1と同様の処理を行ない、各色トナー、更に現像剤を得た。得られたトナーのうちイエロートナーの特性のみ測定した。 THF不溶成分を含んだ樹脂を原料に使用しているが、トナーの結着樹脂中

6部

2部

にはTHF不溶成分はなかった。また、TEMで観察し 5 たところ、樹脂中にワックスが分散している様子が観察 できた。トナーの分子量分布は高分子量成分が多く、そ れに対して低分子量成分が少なかった。トナー流出開始 点と分子量分布は表1に示す。

【0063】次に、得られた現像剤を用いて実施例1と 10 同様に画像を出した。定着特性の評価結果を表2に示 す。このトナーはオフセット余裕度が非常に高いが、反 面、透明性が劣った。

【0064】比較例3

# 結着樹脂:

ポリエステル樹脂 (THF不溶成分あり、1~2%) 離型剤:	40部
アルキルリン酸エステル (融点 7 3 °C) 着色剤:	8部
イエロートナー用…ジスアゾ系イエロー顔料 (C. I. Pigment Yellow17)	5部
マゼンタトナー用…キナクリドン系マゼンタ顔料 (C. I. Pigment Red 1 2 2)	4部
シアントナー用…銅フタロシアニンブルー顔料 (C. I. Pigment Bluw15)	2部
ブラックトナー用…カーボンブラック 帯電制御剤:	6 部

サリチル酸誘導体亜鉛塩

【0065】上記材料を実施例1と同様の方法で処理して、以下の体積平均粒径の着色母体粒子を得た。

イエロー: 7.  $4 \mu m$ マゼンタ: 7.  $5 \mu m$ シアン : 7.  $6 \mu m$ ブラック: 7.  $4 \mu m$ 

【0066】更に、実施例1と同様の処理を行ない、各色トナー、更に現像剤を得た。得られたトナーのうちイエロートナーの特性のみ測定した。THF不溶成分を含んだ樹脂を原料に使用しているが、トナーの結着樹脂中にはTHF不溶成分はなかった。また、TEMで観察し

2部

たところ、樹脂中に離型剤が分散している様子はみられず、相溶していることがわかった。トナー流出開始点と 30 分子量分布は表1に示す。

【0067】次に、得られた現像剤を用いて実施例1と同様に画像を出した。定着特性の評価結果を表2に示す。このトナーはオフセット余裕度がなかった。また、OHP紙での透明性の評価は、定着ローラー温度160

35 ℃でオフセットが発生したため、ヘーズ度の測定は行な わなかった。

[0068]

【表1】

	流出開始	分子量分布				結着樹脂
	点 (°C)	分布範囲	分子量 10 <sup>4</sup> 以 下の割 合(a)	分子量 10 <sup>5</sup> 以 下の割 合(b)	比 (a/b)	と離型剤の相溶・非相溶
実施例1	91	$145\sim5.69\times10^{6}$ $145\sim6.26\times10^{5}$ $145\sim2.78\times10^{6}$ $145\sim6.90\times10^{6}$ $145\sim2.78\times10^{6}$	43. 7	6. 0	7.3	非相溶
実施例2	91		49. 7	4. 2	11.8	非相溶
実施例3	92		50. 6	4. 6	11.1	非相溶
実施例4	95		59. 9	4. 0	15.0	非相溶
実施例5	96		60. 8	10. 7	5.7	非相溶
比較例 1	92	145~3.00×10 <sup>5</sup>	56. 6	0. 3	189	非相溶
比較例 2	97	171~3.99×10 <sup>6</sup>	41. 3	21. 2	2.0	非相溶
比較例 3	89	145~1.96×10 <sup>6</sup>	49. 3	4. 5	11.0	相溶

【0069】 【表2】

	定着範囲 (℃)	ヘーズ度
実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5	1 2 0~1 8 0 1 2 0~1 9 0 1 2 0~2 0 0 1 2 5~1 9 0 1 2 5~2 0 0	28 15 20 19
比較例1 比較例2 比較例3	115~160 130~200以上 120~150	5 3 7 4 -

[0070]

【発明の効果】本発明のトナーは前記構成としたことから、本トナーによると、耐オフセット性に優れた透明性の高いフルカラー画像を得ることができる。また、本発明のトナーは流動性がよいため、本トナーによると、転25 写不良のない画像が得られる。